

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-155660

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
	F			
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-149776

(22)出願日 平成5年(1993)5月31日

(31)優先権主張番号 特願平4-166752

(32)優先日 平4(1992)6月3日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関1丁目4番3号

(72)発明者 岡村 高明

山口県柳井市大字柳井4348番地

(72)発明者 田中 厚夫

山口県徳山市江の宮町5-2番地

(72)発明者 乾 恒夫

山口県徳山市西北山7417-6番地

(72)発明者 宮地 昭夫

山口県下松市幸町775-1番地

(74)代理人 弁理士 小林 正 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板

(57)【要約】

【目的】 熱水処理後も良好な表面外観を有するとともに密着性、加工性、および経済性に優れ、工業生産が容易に可能な缶蓋、絞り缶、および薄肉化深絞り缶等の缶用素材として有用な樹脂被覆金属板の提供。

【構成】 金属板の片面あるいは両面に二軸配向ポリエステル樹脂層が被覆しており、かつ被覆後の樹脂層が特定の樹脂構造、すなわち金属板近傍のポリエステル樹脂層が適正範囲に結晶化されており、全体のポリエステル樹脂層が適正範囲の二軸配向構造を残存させているポリエステル樹脂被覆金属板。より好ましくは、ポリエステル樹脂被覆金属板の樹脂層がポリエチレンテレフタレート、あるいはエチレンテレフタレートの繰り返し単位を主体とした共重合ポリエステル樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂を特定量ブレンドした樹脂よりなり、適正な結晶構造および二軸配向構造を有しているポリエステル樹脂被覆金属板。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 金属板の片面あるいは両面に二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを熱融着により積層したポリエステル樹脂被覆金属板において、レトルト処理を施す前のポリエステル樹脂層の状態が、金属板近傍のポリエステル樹脂層の結晶化分率が３５～９０％であり、積層したポリエステル樹脂層の残存二軸配向度が２～８５％であることを特徴とする耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項２】 最短半結晶化時間が２０秒以内の二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを金属板に積層したことを特徴とする請求項１の耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項３】 二軸配向ポリエステル樹脂フィルムのガラス転移温度が４０℃以上であることを特徴とする請求項１、または２の耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項４】 二軸配向ポリエステル樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレート樹脂あるいはエチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂にポリブチレンテレフタレート樹脂を重量比で１：０．１５～１．５の割合でブレンドした樹脂を主体としていることを特徴とする請求項１の耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項５】 二軸配向ポリエステル樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレートあるいはエチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂にポリブチレンテレフタレート樹脂を重量比で１：０．７～１．５の割合でブレンドした樹脂を主体としていることを特徴とする請求項２の耐熱水性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱水性に優れた缶用ポリエステル樹脂被覆金属板に関する。より詳細には、特定の物性を有した二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを金属板の片面、あるいは両面に積層した耐熱水性に優れた缶用ポリエステル樹脂被覆金属板に関し、成形された缶体に内容物充填後、レトルト処理される用途に適した缶用素材を提供するものである。

【０００２】

【従来の技術】 食缶あるいは飲料缶に用いられる金属缶用素材であるぶりき、ティンフリースチール（以下、ＴＦＳと略す）およびアルミニウム板などの金属板には、一回あるいは複数回の塗装が施されていた。この塗装を施すことは、塗料の焼き付け工程が煩雑であるばかりでなく、多大な焼き付け時間を必要とし、さらに多量の溶剤を排出するため、公害面からも排出溶剤を特別な焼却炉に導き焼却しなければならないという問題を有していた。これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィル

ムを加熱した金属板に積層することが検討されてきた。例えば、ポリエステル樹脂フィルムを接着剤を用いることなく金属板に積層する方法（特公昭６０－４７１０３号、特開平３－２１２４３３号）、ポリエステル樹脂フィルムを特定の接着剤を用いて金属板に積層する方法（特公昭６３－１３８２９号）、特定のポリエステル樹脂層で金属板を被覆後、急冷して樹脂層の結晶化度を３０％以内にした被覆金属構造物（特公昭５７－２３５８４号）などが開示されている。

【０００３】 これらの開示された方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板はつぎに示す製缶方法にて缶（レトルトによる殺菌処理前）として供せられる。

（１）予め、缶体の外面となる面に塗装あるいは印刷を施し、１６０～２２０℃の温度で約１～２０分の条件で塗料あるいはインキをキュアーさせたポリエステル樹脂被覆金属板を、缶体に成形加工し、缶（レトルトによる殺菌処理前）とする方法、（２）ポリエステル樹脂被覆金属板を缶体に成形加工後、缶体の外面に塗装あるいは印刷を施し、１６０～２２０℃の温度で約１～２０分の条件で塗料あるいはインキをキュアーさせ、缶（レトルトによる殺菌処理前）とする方法、（３）ポリエステル樹脂被覆金属板を缶体に成形加工後、密着性に悪影響を与える樹脂層の残留応力を除去するため１８０～２２０℃で約１～４分間加熱し、歪除去処理後、缶体の外面に塗装あるいは印刷を施し、１６０～２２０℃の温度で約１～２０分の条件で塗料あるいはインキをキュアーさせ、缶（レトルトによる殺菌処理前）とする方法、

（４）ポリエステル樹脂被覆金属板を塗装、印刷、あるいは歪除去処理を施さずに、そのまま缶体に成形し、缶（レトルトによる殺菌処理前）とする方法、これらの方法で得られた缶体に内容物を充填した缶の多くは、商品とする前に内容物腐敗防止を目的として、１２０～１３０℃のレトルト釜中で殺菌処理（以下、レトルト処理と略す）される。

したがって、上記のような製缶方法で成形加工されるポリエステル樹脂被覆金属板には成形加工を施しても、積層されたポリエステル樹脂層にクラックが入らない優れた加工性、積層されたポリエステル樹脂層が金属板表面より剥離しない優れた加工密着性、および経済性を有していることはもちろんのこと、レトルト処理後も綺麗な表面外観を有していることが要求される。しかしながら、従来のポリエステル樹脂被覆金属板が満足できるのはこれらの要求事項の一部であり、すべてを満足していないのが実状である。以下、開示された方法で得られるポリエステル樹脂被覆金属板について説明する。

【０００４】 特公昭６０－４７１０３号に開示されている方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板は熱融着により得られた積層体の一つであり、その優れた経済性および特性により広く缶用素材として適用可能なものであるが、製缶方法（４）の方法で得られた缶体に内容物

充填後、缶外面に水が結露し、該表面が部分的に水で覆われた状態でレトルト処理されると、積層されたポリエステル樹脂層が斑点状に乳白色に変色し、著しく商品価値が低下する。なぜ斑点状に乳白色に変色するかについては、よく解っていないが、ポリエステル樹脂の融点以上の温度に加熱した金属板に該ポリエステル樹脂フィルムを積層した時に少なくとも金属板近傍に形成された無定形層がレトルト処理によって結晶化する速度は該被覆金属板の表面に水が存在している部分と、していない部分では大きく異なるため、結果として、ミクロ的にみると結露部分と非結露部分では互いに光の屈折率や体積の異なる樹脂層となり、該結露—非結露界面で光の散乱が生じ、表面が乳白色に変化するものと考えられる。缶体の曝露表面が均一な状態、すなわち全表面が水で覆われた状態、あるいは結露の起きない状態でレトルト処理されれば、前記現象は生じないが、そのためには特別なレトルト処理装置を必要とするか、結露を防ぐため予め該樹脂被覆金属板表面を高温に維持することが必要で、充填できる内容物が限られるなどの問題がある。また、このポリエステル樹脂被覆金属板を製缶方法（１）、

（２）、および（３）の方法で得られた缶、すなわちポリエステル樹脂被覆金属板をさらに加熱処理した缶は、加熱処理条件によっては被覆された樹脂層の無定形部分が加熱処理により結晶化するため、レトルト後も表面が斑点状に乳白色に変色せず綺麗な表面外観のままである場合もあるが、一方では、加工密着性が著しく劣ってレトルト処理した段階、あるいは薄肉化深絞り缶のような厳しい加工を受ける缶の場合はレトルト前の段階で一部樹脂層の剥離が認められるようになり、安定した缶特性が得られていないのが実状である。

【０００５】特開平３—２１２４３３号に開示された方法は特公昭６０—４７１０３号の方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板の欠点であるレトルト処理時の積層されたポリエステル樹脂層の乳白化を防止するため、特定の共重合ポリエステル樹脂フィルムを該樹脂の融点以下の温度で金属板に積層し、積層時に生成する無定形ポリエステル樹脂層の量をできるだけ少なくし、無定形、無配向ポリエステル樹脂の再結晶による乳白色化を防止することを特徴としている。しかし、この特開平３—２１２４３３号で得られたポリエステル樹脂被覆金属板は、無定形ポリエステル樹脂層をできるだけ少なくするため、該ポリエステル樹脂フィルムの融点以下の温度に加熱した金属板にポリエステル樹脂フィルムを積層するので、積層時に金属板と接するポリエステル樹脂面の溶融粘度が高く、金属板表面は均一に、かつ十分濡れられず、また溶融層も極端に薄いため、積層されたポリエステル樹脂層と金属板の密着性も不安定であるという欠点を有している。したがって、前記（１）～（４）のいずれの方法で得られた缶もレトルト処理後、あるいは内容物経時後に樹脂層の剥離が生じるという危険性をはら

んでおり、安心して缶用素材として適用できないのが実状である。また、薄肉化深絞り缶のような厳しい加工性を要求される用途には、製缶工程で樹脂層が剥離し、全く適用が不可能であるというのが実状である。

【０００６】特公昭６３—１３８２９号に開示された方法で得られたポリエステル樹脂被覆ＴＦＳは予め接着剤を塗布された二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを該樹脂フィルムの融点以下の温度で積層されたものであり、上記特公昭６０—４７１０３号の方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板のような無定形ポリエステル樹脂層はほとんど形成されない。したがって、このポリエステル樹脂被覆金属板を前記製缶方法のいずれの方法で缶体に成形加工し、レトルト処理を施しても、表面が乳白色化することはほとんどない。しかし、積層されるポリエステル樹脂フィルムの金属板と接する面に接着剤を均一に薄く塗布、乾燥することが不可欠であり、そのため、塗装装置、溶剤、乾燥用オープン、排出溶剤焼却装置などを必要とし、経済的な方法で製造されるとはいえず、缶用材料として好ましくない。

【０００７】特公昭５７—２３５８４号に開示された方法で得られた被覆金属構造物は、その表面に酸成分として少なくとも４５モル％のテレフタル酸、アルコール成分として少なくとも５５モル％の１，４—ブタンジオールからなるポリエステル樹脂を積層したものであり、積層されたポリエステル樹脂層の耐剥離性、該被覆金属構造物の成形加工性および耐食性の向上を目的として検討されたものであり、レトルト処理のような耐熱水性に対してまったく考慮が払われてなく、レトルト処理後も綺麗な表面外観、すなわち斑点状に乳白色に変色していない表面外観を安定して得ることは困難である。特に、特公昭５７—２３５８４号に記載の適正な樹脂層の結晶化度範囲０～３０％の内、０％に近くなると、樹脂層全体がほぼ無定形の状態となるので、少なくとも前記

（４）の方法で得られた缶はレトルト処理後に顕著な外観変化を生じることは明白である。さらに該金属構造物を製缶方法（１）、（２）、および（３）の方法で得られた缶、すなわちポリエステル樹脂被覆金属板をさらに加熱処理した缶は、特公昭６０—４７１０３号に開示されている方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板と同様に、加熱処理条件によっては被覆された樹脂層の無定形部分が加熱処理により結晶化するため、レトルト後も表面が斑点状に乳白色に変色せず綺麗な表面外観のままである場合もあるが乳白色に変色する場合がほとんどであり、一方では、加工密着性が著しく劣ってレトルト処理した段階、あるいは薄肉化絞り缶のような厳しい加工を受ける缶の場合はレトルト処理前の段階で樹脂層の剥離が認められるようになり、安定した缶特性が得られないのが実状である。また、ポリエステル樹脂の加工性を大幅に向上する樹脂の配向に対して考慮が払われてなく、樹脂層の加工性の観点から、例えばレトルト処理を行

わない用途においても、その適用は大幅に制限されるというのが実状である。

【0008】

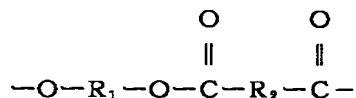
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、缶用材料に要求される加工性、加工密着性、耐食性、経済性などに優れ、かつ成形された缶体内容物を充填後、レトルト処理を施しても缶外面に斑点状に乳白色化しない缶用素材を開発することにある。より詳細には、缶体に成形加工前あるいは後、缶外面に印刷などが施され、印刷インキのキュアのため加熱が施され、その後内容物が充填され、レトルト処理される用途、例えば、深絞り缶、薄肉化深絞り缶など、および成形加工前あるいは後に印刷などが施されずに、そのまま内容物が充填され、レトルト処理される用途、例えば缶蓋、深絞り缶、絞り再絞り缶（DRD缶）などの製缶方法にも適用できるポリエステル樹脂被覆金属板を開発することにある。

【0009】

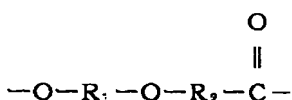
【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するため、種々検討の結果、二軸配向したポリエステル樹脂フィルムを、該ポリエステル樹脂フィルムとの密着性に優れたクロム水和酸化皮膜を有する金属板、例えばTFSに熱融着により積層し、積層後のポリエステル樹脂層、特に金属板近傍の樹脂層の結晶化の状態および非近傍の樹脂層の結晶の配向の状態を適正な範囲にコントロールすることによって、優れた加工性、優れた加工密着性を有し、かつ、レトルト処理を施しても表面が乳白色化しないポリエステル樹脂被覆金属板が得られることをみいだした。

【0010】以下、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板について詳細に説明する。まず、本発明で用いられる二軸配向ポリエステル樹脂フィルムとしては、以下の一般式を有すホモポリエステル樹脂や共重合ポリエステル樹脂の単体、あるいはブレンド樹脂を公知の方法でフィルムに成形したものが挙げられる。

一般式



あるいは



式中、R₁は炭素数2～6のアルキレン基、R₂は炭素数2～24のアルキレン基またはアリーレン基である。

【0011】さらに、本発明で用いられる二軸配向ポリエステル樹脂フィルムが、以下に示す一定の特性を有することが必要、あるいは好ましいことである。

【0012】まず本発明のポリエステル樹脂被覆金属板において用いられるポリエステル樹脂は40℃以上のガラス転移温度（T_g）を有していることが必要である。

T_gが40℃未満であると、オリゴマーの析出が激しくなり、ポリエステル樹脂被覆金属板の表面外観が損なわれたり、ポリエステル樹脂被覆金属板をコイル状に巻いた時、ブロッキングを起こすことがあり、さらにポリエステル樹脂フィルム自体のバリアー性が劣り、ポリエステル樹脂被覆金属板の耐食性も低下させるので好ましくない。なお、ここでいうT_gとは、樹脂の状態がガラス状態からゴム状態になる境界の温度であり、各温度による樹脂の比容積を測定し、比容積—温度曲線が折れ曲がりを開始する温度で示される。

【0013】さらに、本発明で用いられるポリエステル樹脂フィルムは、加工性の観点から破断伸びが80%以上あることが好ましい。破断伸びが80%未満のポリエステル樹脂フィルムを積層した金属板を加工した時、積層された樹脂層にクラックが入り好ましくない。なお、ここでいう破断伸びとはASTM D638に従い測定した値である。

【0014】さらに、本発明においては二軸配向ポリエステル樹脂フィルムの金属板近傍の樹脂層を溶融させて、金属板表面に十分に濡れさせることにより金属板とポリエステル樹脂フィルム間の密着性を確保することは必要不可欠であるが、金属板近傍の樹脂層を溶融させた結果生じた無定形層が存在したままではレトルト処理後の被覆金属板は前記したように、斑点状に乳白色に変色した表面外観を呈するので、レトルト処理する前の被覆金属板のポリエステル樹脂層は無定形層を有しておらず、たとえ金属板近傍の樹脂層であっても一定の結晶化状態を有している必要がある。この観点から、適用するポリエステル樹脂の結晶化速度についても考慮が必要で、特に前記製缶方法（4）に使用される被覆金属板は加熱によるポリエステル樹脂の無定形層の結晶化は、製缶工程での加熱処理による結晶化が不可能なことから被覆金属板の経済性を考慮すると積層工程での積層から冷却まで10秒以内の短時間で行わなければならないため、該結晶化速度は重要な要因となる。積層工程での積層から冷却までの時間を10秒より長くするには、積層速度を極端に遅くするか、あるいは多大な設備を必要とするため経済性が優れた被覆金属板を得ることができない。ポリエステル樹脂の該結晶化速度は最短半結晶化時間で限定することができる。ポリエステル樹脂の該最短半結晶化時間は前記製缶方法（4）に使用される被覆金属板の場合、20秒以内であることが好ましく、0.5～12秒の範囲であることがより好ましい。この最短半結晶化時間が20秒を超えると、前記製缶方法（4）においては、積層時に生成した無定形層が本発明の必須条件である適正な結晶化状態に変化せず、該製缶方法（4）にて製缶された缶をレトルト処理すると斑点状に乳白色に変色した表面外観を呈するので好ましくない。一方、前記製缶方法（1）、（2）、および（3）に使用される

被覆金属板の場合は製缶工程で比較的長時間熱処理され、またその熱処理時間も塗料やインキなどにより大きく変わるため、特に最短半結晶化時間を限定するべきものではないが、一般的には該最短半結晶化時間は250秒以内であることが、製缶前の被覆金属板に存在している無定形層を本発明の必須条件である結晶化状態に変化させるために必要である。

【0015】なお、ここでいう最短半結晶化時間とは、樹脂の結晶化が生じる温度範囲で半結晶化時間を測定し、該温度範囲の中で最も短かった半結晶化時間であり、ポリマー結晶化速度測定装置（コタキ製作所（株）製、MK-701型）を用いて、直交した偏光板の間に置いた試料の結晶化に伴い増加する光学異方性結晶成分による透過光を各試料温度で測定（脱偏光強度法）し、下記のアブラミ式を用いて結晶化度が1/2となる時間

$$1 - X_c = \exp(-k t^n) \\ (I_t - I_g) \\ 1 - X_c = \frac{(I_t - I_g)}{(I_o - I_g)}$$

なお、試料が熱平衡に達するまでの時間を考慮し、結晶化浴中に試料を移動して10秒経過した時点をも $t = 0$ 秒として測定した。 $t = 0$ 秒で測定した脱偏光透過強度が I_o 、 $\log t$ に対して脱偏光透過強度をプロットして結晶化温度曲線が直線になりはじめた点の脱偏光透過強度を I_g とした。

【0016】また、本発明で用いられるポリエステル樹脂フィルムとしては、厚さは5～80 μ mのフィルムが好ましく、厚さ5 μ m未満では得られたポリエステル樹脂被覆金属板の耐食性が劣り、また厚さ80 μ m以上になると経済性が劣り、缶用の被覆材として適していない。

【0017】上記の条件を満足する樹脂組成の中で、総合特性および経済性を考慮すると、ポリエチレンテレフタレート樹脂あるいはエチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂にポリブチレンテレフタレート樹脂を重量比で1：0.15～1.5の割合でブレンドした樹脂を主体としたポリエステル樹脂フィルムが好ましい。なお、ここで言うエチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂とは酸成分としてテレフタル酸85モル%以上、アルコール成分としてエチレングリコール90モル%以上の酸およびアルコールと少なくとも15モル%未満のテレフタル酸以外の酸、あるいは10モル%未満のエチレングリコール以外のアルコールで共重合してなるポリエステル樹脂を言う。該共重合ポリエステル樹脂として、例えばポリエチレンテレフタレート・イソフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート・セバケート樹脂、ポリエチレンテレフタレート・アジペート樹脂などが挙げられるが、テレフタル酸以外の酸およびエチレングリコール以外のアル

を算出した各試料温度での値の中で最も短い時間である。なお、試料（試料重量：8mg）は該装置に組み込まれた融解炉で樹脂の最高融点+50℃の温度で窒素中で1分間加熱後、直ちに試料を移動させて、結晶化浴中に浸漬し、10秒以内に試料温度を平衡な測定温度になるようにして測定を開始する。また、ここでの最高融点とは示差走査熱量計（SS10、セイコー電子工業（株）製）により10℃/分の昇温速度で昇温した時、1つあるいは2つ以上の吸熱ピークが認められるが、それらの吸熱ピークの最大深さを示す温度の中で最高の温度をいう。該脱偏光強度法は、新実験化学講座（丸善）および高分子化学 Vol. 29, No. 323（高分子学会）にも記載されているように、早い結晶化速度を測定する時、有効な方法である。

X_c ：結晶化度、 k ：結晶化速度常数
 n ：アブラミ指数、 t ：時間（秒）
 I_o ：脱偏光透過強度（始点）
 I_t ：脱偏光透過強度（ t 秒後）
 I_g ：脱偏光透過強度（終点）

コールの種類とモル%については被覆金属板に要求される特性や製缶方法を考慮して決定すべきである。該ポリエチレンテレフタレート樹脂あるいはエチレンテレフタレート単位を主体とした共重合ポリエステル樹脂の内特に製缶方法（4）の方法で缶体に成形加工されるポリエステル樹脂被覆金属板に用いるポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂を1：0.7～1.5の重量比でブレンドした樹脂を主体としたポリエステル樹脂であることが好ましい。ブレンドされるポリブチレンテレフタレート樹脂の量が増加するとともに、ポリエステル樹脂の最短半結晶化時間は短くなり、レトルト処理時の表面の乳白色化防止の観点から好ましいが、押し出された溶融樹脂を工業的に製膜し、二軸延伸することがむずかしくなり、さらにポリエステル樹脂被覆金属板の連続製造工程でオリゴマーの発生が著しくなり、表面外観を損ねるだけでなく、ポリエステル樹脂被覆金属板同志がブロッキングを生じることがあり好ましくない。したがって、ブレンドされるポリブチレンテレフタレート樹脂はポリエチレンテレフタレート樹脂に対する重量比で1.5以下に限定される。また、ポリブチレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂に対して、重量比で0.15未満であると、最短半結晶化時間が著しく長くなり、製缶方法（1）、（2）、あるいは（3）の方法のように、製缶工程で加熱処理されても、レトルト後の表面外観に対してポリブチレンテレフタレート樹脂の添加効果はあまり認められなくなり好ましくない。

【0018】本発明のポリエステル樹脂被覆金属板で用いられる金属板としては、シート状および帯状の鋼板およびアルミニウム板の表面にクロムとして3～30mg/

m²、より好ましくはクロムとして5~25 mg/m²のクロム水和酸化皮膜を形成させた表面処理金属板が積層されるポリエステル樹脂の密着性の観点から好ましい。電解クロム酸処理、浸漬クロム酸処理を施した極薄錫めっき鋼板、通常の錫めっき鋼板、アルミニウム板なども用いることができるが、特に飲料缶用材料として広く用いられているTFSが好ましい。クロム水和酸化皮膜の量がクロムとして3mg/m²未満であると、ポリエステル樹脂層の密着性、特に内容物を充填し、経時した時の密着性が著しく低下し、クロムとして30mg/m²を越えると、ポリエステル樹脂層の加工密着性が低下する。また、金属クロム量は特に限定する必要はないが、加工後の耐食性、積層されるポリエステル樹脂層も密着性の観点から10~200mg/m²の範囲にあることが好ましい。さらに、予め金属板あるいは用いられるポリエステルフィルムの片面に耐食性および密着性の改良を目的としてプライマーコートを実施してもよいが、要求される特性および経済性を損なわない範囲で行うべきである。

【0019】つぎに、本発明において重要な要因である金属板に積層されたポリエステル樹脂層の状態について説明する。まず、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板において、積層されたポリエステル樹脂層の配向状態も重要な要因であり、該配向状態が適正状態でないと加工性、密着性、あるいは耐食性が劣ってくる。該配向状態は残存二軸配向度%により特定することができる。該残存二軸配向度%は前記(1)~(4)製缶方法で缶体に成形加工し、レトルト処理される前において、2~85%の範囲に、より好ましくは、10~70%の範囲にコントロールされていることが好ましい。このBO%が2%未満では、積層されたポリエステル樹脂フィルムの加工性および耐食性に対する二軸配向の効果が発揮できず好ましくない。一方、BO%が85%を越えると金属板との密着性が低下する傾向がみられ好ましくない。このBO%とはX線回折法により求められた値であり、下記の方法で求められる。

(1) 積層前および積層後の二軸配向ポリエステル樹脂フィルムのX線回折強度を $2\theta=20\sim30^\circ$ の範囲で測定する。

(2) $2\theta=20^\circ$ 、 $2\theta=30^\circ$ におけるX線回折強度を直線で結びベースラインとする。

(3) $2\theta=23\sim29^\circ$ 近辺にあらわれる最も高いピークの高さをベースラインより測定する。

(4) 積層前および積層後のポリエステル樹脂フィルムの最も高いピークの高さを、それぞれP1、P2とし、P2をP1で除した、すなわち $P2/P1$ を残存二軸配向度、 $P2/P1 \times 100$ を残存二軸配向度%(BO%)とする。

なお、積層前のポリエステルフィルムの二軸配向状態も被覆金属板の特性に影響するが、該被覆金属板に要求される特性とフィルムの経済性を考慮して選択すべであ

り、ここでは特に特定しない。

【0020】つぎに、本発明において重要な要因である金属板に積層されたポリエステル樹脂層の状態について説明する。本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、用いるポリエステル樹脂フィルムの融点以上に加熱した金属板に二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを積層することによって製造されるので、金属板に積層直後においては、金属板近傍のポリエステル樹脂層は必然的に無定形となる。この無定形層が冷却後および被覆金属板が製缶工程にて加熱処理されない前記(4)の製缶方法に適用する場合はもちろんのこと、製缶工程にて加熱処理される前記(1)、(2)、および(3)の製缶方法に適用しても適正な結晶化状態に変化しない場合は、レトルト処理すると表面が斑点状に乳白色に変化する。したがって、前記したように、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板において、積層後製缶されレトルト処理前の被覆金属板の金属板近傍のポリエステル樹脂層の結晶化状態は重要な要因であり、該結晶化状態がレトルト処理後の被覆金属板の表面外観を決定づける。まず、この金属板近傍のポリエステル樹脂層の結晶化状態は、つぎに示す方法で作成したサンプルa、bおよびcを用い測定した密度から算出した結晶化分率%で特定することができる。この結晶化分率が35%未満では、積層されたポリエステル樹脂層の金属板に対する密着性は優れているが、本発明の目的とするレトルト処理を施すと、表面が著しく乳白色化する。また、この結晶化分率が90%を越えると、積層されたポリエステル樹脂層の加工性、特に衝撃加工性が低下し、厳しい加工を施した時、無数のクラックが入り、耐食性を低下させることがあり好ましくない。したがって、この結晶化分率%は35~90%の範囲に、より好ましくは、80%以下にコントロールすることが必要である。なお、ポリエステル樹脂被覆金属板が製缶方法(1)、(2)、あるいは(3)のように缶体に製缶工程で加熱処理される場合、製缶工程前のポリエステル樹脂被覆金属板の金属板近傍のポリエステル樹脂層の結晶化分率%は、前記特定した結晶化分率%の範囲の下限よりも、後の製缶工程での熱処理により結晶化分率%は高まるため、低くてもよいのは当然である。

<結晶化分率測定用サンプルの作成方法>

(1) 樹脂被覆金属板を浴温25℃以下の希塩酸中に浸漬し、金属板を完全に溶解して、樹脂フィルムだけを取り出す。得られた樹脂フィルムを蒸留水中に3時間浸漬後、水を拭き取った。得られた樹脂フィルムの厚みをTとし、残留二軸配向度をQとすると、金属板に接触していた面から $T \times (1-Q)$ の厚みまでの樹脂層を採取し、25℃の雰囲気中のシリカゲルを入れたデシケータ中で1日乾燥し、サンプルaとした。

(2) 上記(1)と同様な樹脂被覆金属板を該樹脂フィルムの最高融点+30℃の温度で窒素中で1分間加熱後、直ちに液体窒素中に浸漬した。その後、上記(1)

と同様にして得た樹脂フィルムをデシケータ中で1日乾燥し、無定形のサンプルbとした。

(3) 上記(1)と同様な樹脂被覆金属板を、窒素中で60分間加熱(該樹脂フィルムの結晶化温度範囲中で加熱後最も密度が高くなる温度で加熱)後、徐冷した。その後、上記(1)と同様にして得た樹脂フィルムをデシケータ中で1日乾燥し、高結晶性のサンプルcとした。これらのサンプルa、bおよびcの密度を密度勾配管により公知の方法で測定(測定温度:-25℃)し、下記式より算出して求めた値を結晶化分率(%)と定義する。
＜結晶化分率算出方法＞

$$\text{結晶化分率(\%)} = \{ (D_a - D_b) / (D_c - D_b) \} \times 100$$

式中のDa、Db、Dcは、サンプルa、b、cの各々の密度を示す。

【0021】また、本発明における金属板の加熱方法は特に限定するものでないが、公知の熱循環伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、ヒートロール方式などがあげられ、これらの方式を単独で用いても、あるいは併用してもよい。本発明において、積層後のポリエステル樹脂層の結晶化状態および配向状態をすでに記した限定範囲にコントロールするため、用いられるポリエステル樹脂フィルムの配向度、金属板の板厚、金属板の加熱温度、用いる積層ロールの表面温度、積層ロールのニップ長さ、積層後冷却までの時間、積層速度などを総合的に考慮した上で積層条件は決定されるべきである。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例について説明する。

【0023】実施例1

板厚0.22mm、板幅850mm、テンパー度T-4の帯状のTFS(金属クロム量:105mg/m²、クロム水和酸化物量:クロムとして17mg/m²)を誘導加熱ロールにより250℃に加熱し、その両面にポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂を1:1の重量比で配合した最短半結晶化時間が7.5秒、ガラス転移温度が49℃、破断伸度132%、厚さ12μmの二軸配向ポリエステル樹脂フィルム(平均粒径1.5μmの球形のSiO₂を0.1%含有)を表面温度110℃の一對の積層ロールを用いて、積層ロールのニップ長が20mm、積層速度が25m/分の条件で積層し、4秒後に35℃の水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0024】実施例2

実施例1と同様なTFSを実施例1と同様な条件で加熱し、その両面にポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレート樹脂を1:0.7の重量比で配合した最短半結晶化時間20秒、ガラス転移温度58℃、破断伸度147%、厚さ12μmの二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを実施例1と同様に積層し、10秒後に3

5℃の水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0025】実施例3

実施例1と同様なTFSを実施例1と同様な条件で加熱し、その両面にポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂を1:1.4の重量比で配合した最短半結晶化時間2.8秒、ガラス転移温度42℃、破断伸度121%、厚さ12μmの二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを実施例1と同様に積層し、4秒後に35℃の水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0026】実施例4

実施例1と同様なTFSを誘導加熱ロールにより235℃に加熱し、その両面に酸成分としてイソフタル酸9モル%とテレフタル酸91モル%を用いて共重合したポリエチレンテレフタレート・イソフタレート樹脂を1:0.43の重量比で配合した最短半結晶化時間80秒、ガラス転移温度61℃、破断伸度132%、厚さ15μmの二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを積層速度が100m/分で積層した以外は実施例1と同様に積層し、5秒後に35℃の水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0027】実施例5

実施例1と同様なTFSを実施例1と同様な方法で275℃に加熱し、その両面にポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂を1:0.18の重量比で配合した最短半結晶化時間34秒、ガラス転移温度68℃、破断伸度115%、厚さ20μmの二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを積層速度が60m/分である以外は実施例1と同様に積層し、10秒後に50℃の温水に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0028】実施例6

板厚0.22mm、板幅850mm、テンパー度T-4の帯状の冷延鋼板に公知の方法で脱脂、酸洗を施し、水洗後、硫酸錫80g/l、フェノールスルホン酸60g/l(65%溶液)、エトキシ化αナフトール0.06g/lからなる錫めっき浴を用い、陰極電流密度20A/dm²、浴温度45℃の条件で錫めっき量1.5g/dm²の錫めっきを施し、さらに水洗後、クロム酸50g/l、硫酸0.5g/lのクロム酸浴を用い、陰極電流密度40A/dm²、浴温度50℃の条件で下層が80g/m²の金属クロム、上層がクロムとして13mg/m²のクロム水和酸化物からなる二層皮膜を形成させ、湯洗乾燥した。この錫めっき鋼板を実施例1と同様な条件で加熱し、その両面に実施例1と同様な二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムを実施例1と同様に積層し、6秒後に水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0029】比較例1

実施例1と同様なTFSを実施例1と同様な方法で28

7℃に加熱し、その両面に最短半結晶化時間42秒、ガラス転移温度74℃、破断伸度130%、厚さ12μmの二軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを積層した以外は実施例1と同様に積層し、10秒後に50℃の温水に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0030】比較例2

実施例1と同様なTFSを実施例1と同様な方法で233℃に加熱し、その両面に最短半結晶化時間318秒、ガラス転移温度72℃、破断伸度139%、厚さ12μmのイソフタル酸9モル%とテレフタル酸91モル%を用いて共重合したポリエチレンテレフタレート・イソフタル酸樹脂フィルムを実施例1と同様に積層し、10秒後に50℃の温水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0031】比較例3

TFSを誘導加熱ロールにより275℃に加熱した以外は実施例1と同様のTFS、フィルム、および方法にて積層し、4秒後に35℃の水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0032】比較例4

TFSを誘導加熱ロールにより243℃に加熱した以外は実施例3と同様のTFS、フィルム、および方法にて積層し、9秒後に35℃の水中に浸漬冷却してポリエステル樹脂被覆金属板を得た。

【0033】実施例1～6、および比較例1～4で得られたポリエステル樹脂被覆金属板のDおよびBOをレトルト処理する前に、明細書に記載した方法で測定後、ポリエステル樹脂被覆金属板の特性をつぎに示す方法で評価した。なお、実施例4、5、6および比較例2、3、4で得られたサンプルは215℃で2分加熱後、評価した。その結果を表1～3に示した。

1) 積層したポリエステル樹脂層の加工密着性

得られたポリエステル樹脂被覆金属板を直径187mmの円板に打ち抜き、つぎに示す条件で薄肉化深絞り缶に成形加工した。

【成形加工条件】A. 絞り工程

絞り比：1.50

B. 再絞り工程

第1次再絞り比：1.29

第2次再絞り比：1.24

第3次再絞り比：1.20

再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径：0.4mm

再絞り工程のしわ押さえ荷重：6000kg

C. 缶胴部の平均薄肉化率

成形前の樹脂被覆金属板の厚さに対して-20%

上記の成形加工条件で加工した薄肉化深絞り缶の各成形加工工程で積層されたポリエステル樹脂層の剥離の有無を肉眼で評価した。

2) レトルト処理による表面外観の変化

前記1)にて得られた薄肉化深絞り缶に25℃の水を一杯まで充填した後、レトルト釜に入れ、120℃の加圧水蒸気で30分レトルト処理を施し、薄肉化深絞り缶の底のポリエステル樹脂層の表面外観の変化を肉眼で観察し、変化なしを5、著しく斑点状に乳白色に変化を1とし、5段階で表示した。

3) 積層されたポリエステル樹脂層の加工性

前記1)にて得られた薄肉化深絞り缶に3%食塩水を充填し、陰極としてステンレス棒を挿入し、缶体に6.3Vの直流電圧を印加した時流れる電流値で金属表面の露出度、すなわち薄肉化深絞り缶へ成形加工時における積層されたポリエステル樹脂層のクラックの程度により加工性を評価した。

【0034】

【表1】

ポリエステル樹脂被覆金属板の特性（１）

実 施 例	用いたポリエステル 樹脂フィルムの特性			積 層 後 の 熱 処 理 の 有 無	特性評価前 の 樹脂層 (%)		特 性		
	樹脂組成 (重量比)	最 短 半 結 晶 化 時 間 (秒)	ガ ラ ス 転 移 温 度 (℃)		加工 密 着 性	レ ト ルト 処 理 後 の 外 観	樹脂層 の 加 工 性 (mA)		
								D	BO
1	PET:PBT (1:1)	7.5	49	無	59	64	剥離なし	5	0
2	PET:PBT (1:0.7)	20	58	無	65	73	剥離なし	5	0
3	PET:PBT (1:1.4)	2.8	42	無	52	54	剥離なし	5	0

(注) 1) PETは

ホ° リエチレンテレフタレート樹脂、PBTは

ホ° リフ° チレンテレフタ

レート樹脂、PET-IIは

ホ° リエチレンテレフタレート・イソフタレート樹脂を示す。

2) Dは結晶化分率%、B Oは残存二軸配向度%を示す。

【0035】

【表2】

ポリエステル樹脂被覆金属板の特性（２）

実 施 例	用いたポリエステル 樹脂フィルムの特性			積 層 後 の 熱 処 理 の 有 無	特性評価前 の 樹脂層 (%)		特 性		
	樹脂組成 (重量比)	最 短 半 結 晶 化 時 間 (秒)	ガ ラ ス 転 移 温 度 (℃)				加 工 密 着 性	レ トル ト 処 理 後 の 外 観	樹 脂 層 の 加 工 性 (mA)
					D	BO			
4	PET-I:PBT (1:0.43)	80	61	有	54	13	剥離なし	5	0
5	PET:PBT (1:0.18)	34	68	有	74	82	剥離なし	5	0
6	PET:PBT (1:1)	7.5	49	有	81	79	剥離なし	5	0

【0036】

【表3】

ポリエステル樹脂被覆金属板の特性 (3)

比較例	用いたポリエステル樹脂フィルムの特性			積層後の熱処理の有無	特性評価前の樹脂層		特 性		
	樹脂組成 (重量比)	最短半結晶化時間(秒)	ガラス転移温度(℃)		(%)		加工密着性	レトルト処理後の外観	樹脂層の加工性(mm)
					D	BO			
1	PET	42	74	無	31	15	剥離なし	1	0
2	PET-I	318	72	有	28	11	剥離なし	2	0.04
3	PET:PBT (1:1)	7.5	49	有	72	1	剥離なし	5	0.68
4	PET:PBT (1:1.4)	2.8	42	有	91	87	剥離発生	5	測定不可

【0037】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、缶体に成形加工前後に加熱を施さずに製缶する方法および缶体に成形加工する前あるいは後に加熱を施し、その後製缶する方法いずれの製缶方法にも適用可能であり、得られた缶体に内容物を充填し、レトルト処理を施

しても、表面外観が乳白色化しない優れた耐熱水性を有し、かつ加工性、加工密着性にも優れた缶用素材であり、内容物充填後、レトルト処理される缶蓋、絞り缶、絞り、再絞り缶などの外面用に適用できるだけでなく、厳しい加工が施される薄肉化深絞り缶にも適用可能である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)